

遷移金属及び遷移金属化合物の磁気異方性エネルギー

著者	鵜飼 武
号	1943
発行年	2000
URL	http://hdl.handle.net/10097/10750

氏 名	う か い たけし 鵜 飼 武
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成12年9月13日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	昭 和 4 3 年 3 月 芝浦工業大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程 修了
学 位 論 文 題 目	遷移金属および遷移金属化合物の磁気異方性エネルギー
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 宮崎 照宣 東北大学教授 松原 史卓 東北大学教授 高橋 研

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

遷移金属の磁気異方性が、伝導電子のスピン軌道相互作用によることが Blochによって指摘され、さらに Brooks が、遍歴電子モデルを用いて説明できることを示唆して以来、バンドモデルを用いた磁気異方性の研究が行われて来たが、それらは、スピン軌道相互作用を、摂動法により考慮したものであった。d バンドには、縮退したエネルギー準位や非常に接近したエネルギー準位が存在するため、摂動法は合理的な方法とは言えない。Moriらは、遷移金属・合金の異方性エネルギーの計算を、スピン軌道相互作用を正しく考慮して行い、異方性の主な原因は、縮退したエネルギー準位の、この相互作用による分裂にあるとした。しかし当時の計算は、メッシュポイントの不足、サンプリング法による電子エネルギーの計算等のため、計算結果には曖昧さが含まれていた。本研究はこれらの点をふまえ、十分多くのメッシュをとり、電子エネルギー算出の精度を高めた、実験結果と比較できる異方性エネルギーの計算法を見出すことを目的とする。

はじめに、bcc Fe, fcc Ni, hcp Co 金属、およびFeを2.11%含んだdhcp Co-Fe合金に対して、異方性エネルギーの再計算を行い、ここで用いた方法が、これらの金属・合金に対して有効であることを確かめた。つぎにこの方法を、結晶構造の複雑な $Y_2Fe_{14}B$ 系強磁性遷移金属化合物に適用し、実験結果と比較できる異方性定数が算出できることを明らかにした。さらに、強磁性体のみならず反強磁性体についても適用可能であることを、 γ -Mnの異方性エネルギーの計算、ならびにCr金属のSDWの議論を通じて示した。

第2章 Fe, Ni および Co 金属, および dhcp Co-Fe 合金の d バンドと結晶磁気異方性

Fe, Ni, Co 等の遷移金属の常磁性 d バンドを, Deeganの方法および Slaterと Kosterの式から計算し, これに exchange splitting energyおよびスピン軌道相互作用を導入して, 強磁性 d バンドを計算する. Deeganの方法は, d 軌道に関する2中心積分(2中心積分)を, 遷移金属の原子容と原子間距離から容易に求められるようにしたものである. そしてスピンを, 例えば立方晶の場合は $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 方向に向け, ブリュアンゾーンの1/48の体積にとった, 約70万点から約140万点のメッシュポイントにおいて固有値・固有ベクトルを計算し, Gilat およびRaubenheimerの方法(立方晶の場合), およびRaubenheimerおよびGilatの方法(六方晶, 斜方晶および正方晶の場合)(以下 Gilatらの方法と記す)で整理して, 状態密度を計算する. 図1に, この方法で得られた, スピンが $\langle 100 \rangle$ 方向を向いたときの bcc Fe の状態密度と d 電子数を示す.

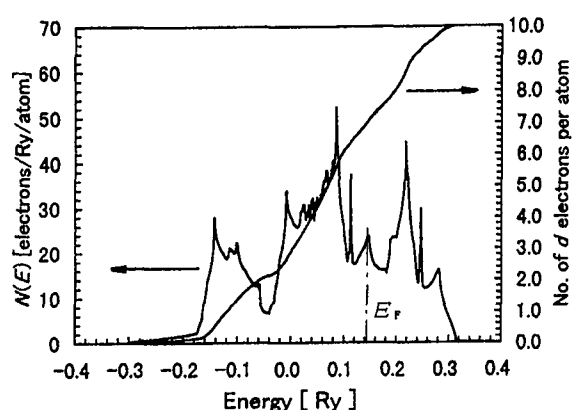


図1 Deeganの方法による bcc Fe の状態密度および d 電子数. スピンの方向は $\langle 100 \rangle$.

スピンの方向別に計算した状態密度から電子エネルギーを算定し, これらの差をとることにより異方性エネルギーを算出する. このとき, 異方性エネルギーの実験値を再現するような電子数の値は, 非常に限られたものであるが, Asdente らが与えた d 電子の値とあまりかけ離れていなければ, これをその物質の電子数とし, そのときの異方性エネルギーを計算値として採用する. その結果, これらの金属および合金に対する異方性エネルギーの計算値は, 実験結果と比較できるものとなった. ただし fcc Ni の場合は, スピン軌道相互作用の係数を, 0.0070 Ry程度にとる必要があり, Condonらの値(0.0055 Ry)では小さ過ぎて, 異方性エネルギーの計算値は, 実験値と合致しない.

Deeganの方法で得られた d バンドと比較するために, Papaconstantopoulos (bcc Fe, fcc Ni および hcp Co 金属に対して), Zornberg (fcc Ni 金属に対して) および Ishida (hcp Co 金属に対して)によって与えられた2中心積分, および Wakohらによって与えられた行列要素(bcc Fe および fcc Ni 金属に対する)を用いた d バンドにより, 異方性エネルギーの計算を行い, 実験値と比較できる結果を得た.

以上のことから, Deeganの方法で d 軌道間の2中心積分を近似的に求め, これを基に計算した d バンドに, exchange splitting energy およびスピン軌道相互作用を導入し,

Gilat らの方法を用いて電子エネルギーを算出すれば、実験結果と比較できる異方性エネルギーを得られることが、明らかとなった。

第3章 $Y_2Fe_{14}B$, $Y_2Co_{14}B$, $La_2Co_{14}B$ および $Y_2Fe_{14-x}Co_xB$ の異方性エネルギー

前章で行った方法を $Y_2Fe_{14}B$ 系強磁性体化合物に拡張し、 d バンドの計算を行った。これにタイトバインディングの近似で B の $2p$ バンドを考慮し、これらに exchange splitting energy およびスピン軌道相互作用を導入し、状態密度の計算を行った。それぞれのエネルギーバンドを用い、スピンの c 軸に平行および垂直に向いたときの電子エネルギーを計算し、異方性定数 K_1 の算出を行って、 B の影響も調べた。

$Y_2Fe_{14}B$ に対してはいずれのエネルギーバンドを用いても、実験値に非常に近い K_1 が得られた。これに対し $Y_2Co_{14}B$ および $La_2Co_{14}B$ では、 B の $2p$ バンドを考慮した場合のみ K_1 の符号が負となり、実験結果と一致した。また、これらの化合物の磁化によるエネルギーの下がり、 B の位置の p 電子数が $1.0/\text{atom}$ の近傍で極大になることから、 B の $2p$ 電子は、スピンを c 軸に平行に向ける異方性エネルギーを弱めるが、これらの物質の強

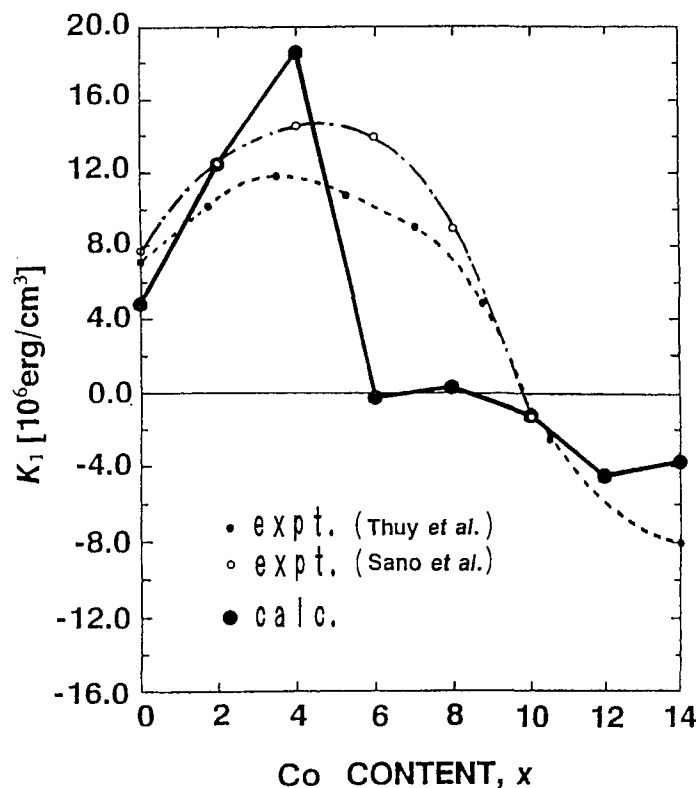


図2 $Y_2Fe_{14-x}Co_xB$ の異方性定数の組成依存性。
小さい●○が実験値、大きい●が B を考慮した場合の計算値。

磁性状態を安定にすると考えられる。

また $La_2Co_{14}B$ の K_1 は、 La の $4f$ バンド考慮すると、実験結果と一致させることができた。

$Y_2Fe_{14-x}Co_xB$ 化合物の異方性エネルギーは、 Co によるランダム置換を仮定して、仮想的な元素 $[Fe_{1-y}Co_y]$ ($0 < y < 1$) を用いた近似的なエネルギーバンドにより計算を試み、実験値と比較した。 B を考慮した場合の異方性エネルギーの計算結果を、実験値とともに図2に示す。 Fe または Co の多い組成に対しては、このような近似的なエネルギーバンドでも、異方性定数は実験結果と大体合致したが、中間領域の $6 \leq x \leq 8$ の組成に対しては、実験結果と全く合致しない。

この原因は、仮想原子のモデルが適当でないためと思われる。実験的にはCo原子によるサイトの選択性が報告されているので、中間組成の化合物の場合は、この点を考慮してエネルギーバンドの計算を行う必要があると思われる。

第4章 反強磁性体 γ -Mn の異方性エネルギー

反強磁性体 γ -Mn は、Néel 温度(≈ 480 K) 以下で、格子定数 a が格子定数 c より長い fct 構造に変態し、同一 c 面内のスピンの平行、隣合う c 面間のスピンの反平行なスピン構造をとることが、実験的に明らかにされている。第2章で述べた方法をこの反強磁性体に拡張して常磁性 d バンドを計算し、交換相互作用およびスピン軌道相互作用を導入して、fct 構造の反強磁性体 γ -Mn の d バンドの計算を行った。

図3に、スピンの c 軸に平行な場合の状態密度および d 電子数の計算結果を示す。スピンの c 軸に平行および垂直に向いたときの結晶の電子エネルギーを比較することにより、この物質の異方性エネルギーの計算を行い、 c 軸を容易方向とする、 10^7 erg/cm^3 程度の異方性定数が得られた。

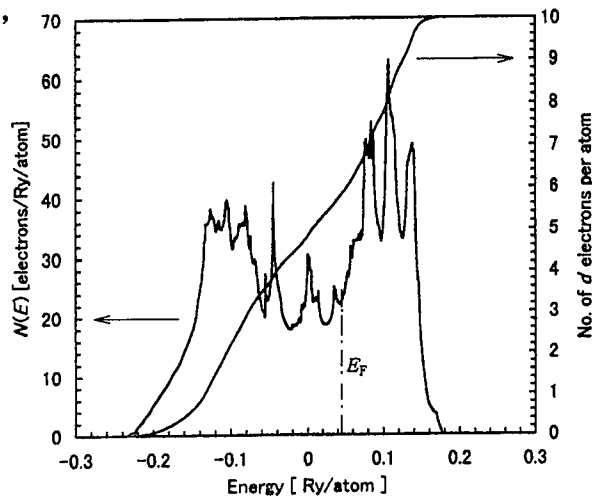


図3 $c/a < 1$ の fct 構造をもつ、反強磁性体 γ -Mn の d バンドの状態密度と電子数。スピンの方向が c 軸に平行な場合。

第5章 0 KにおけるCr金属のSDW状態

反強磁性体 bcc Cr は、Néel 温度 (312 K) 以下で、スピンの振幅が正弦波状に変化する spin density wave (SDW) の状態をとる。低温でのSDWの周期は格子定数の約21倍で、スピンの向きは、温度が121 K以下ではSDWの波数ベクトル Q に平行 (longitudinal SDW 状態) であるが、121 Kより高くなると Q に垂直 (transverse SDW 状態) に向きを変える (spin flip)。このSDW状態の周期は、 d バンドのエネルギー、交換相互作用および電子数によってきまり、さらにスピン軌道相互作用の導入により、longitudinal SDW 状態と transverse SDW 状態のエネルギーの差がきまる。

前章の方法をこの金属に応用し、周期19, 21および23をもつSDW状態のCrの d バンドの計算を行った。これにスピン軌道相互作用をその係数を0.0055 Ryととして導入し、longitudinalおよびtransverse SDW 状態の状態密度を計算した。図4に、周期21の反強磁性 longitudinal SDW 状態の d バンドの状態密度と電子数の計算結果を示す。

これらの状態密度から電子エネルギーを算出・比較した結果、低温(~ 0 K)で周期21の longitudinal SDW状態が最低エネルギーになり、実験結果と合致した。

しかし、スピン軌道相互作用の係数を Condonらの与えた 0.0021 Ryととると、周期21の transverse SDW状態が最低エネルギーとなって実験結果と一致せず、Condonらのこの値は、小さ過ぎるように思われる。

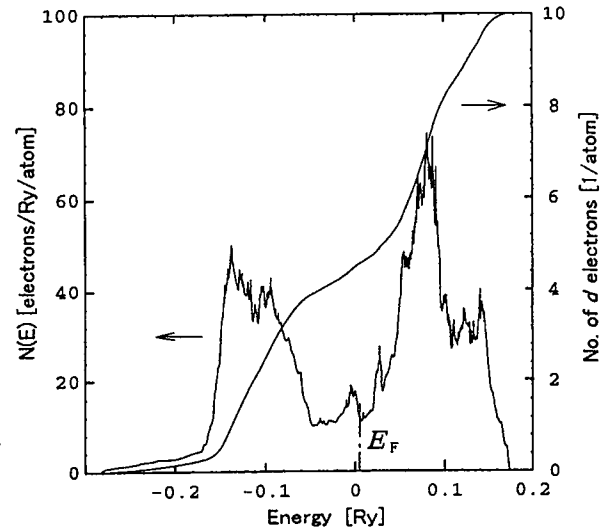


図4 周期21をもつ longitudinal SDW 状態の Cr の状態密度および d 電子数。

第6章 結論

遷移金属・合金の磁気異方性エネルギーは、 10^{-6} Ry程度の小さな量であるから、これを算出するために、磁気異方性の主因であるスピン軌道相互作用を d バンドに正しく導入し、メッシュポイントを十分多くとって計算を行った。もともになる d バンドは Deegan の方法および Slater と Koster の式による、経験的な方法で得られたものであるから、電子エネルギーの計算値には、近似にともなう誤差が含まれているであろう。しかしスピン軌道相互作用が精確に考慮され、スピンを種々の方向に向けたときの電子エネルギーが適切に求められれば、これらの差で与えられる異方性エネルギーは、実験と比較できるものになることが示され、ここで行った方法が、これらの金属・合金の異方性エネルギーの計算に、有効であることが確かめられた。

この方法を、実用磁石材料である強磁性体遷移金属化合物 $Y_2Fe_{14}B$ 、 $Y_2Co_{14}B$ および $La_2Co_{14}B$ 、ならびに反強磁性体金属の γ -Mn および SDW 状態の Cr に適用して、異方性エネルギーの計算を行った。その結果、結晶構造の複雑な $Y_2Fe_{14}B$ 系化合物に対しても、実験結果に非常に近い異方性エネルギーを算出することができ、B による磁気異方性への寄与に対する知見も得ることができた。また γ -Mn では、低温において c 軸に平行な反強磁性スピン配列の状態が最低エネルギーになること、さらに Cr 金属では、周期21の反強磁性 longitudinal SDW 状態が、低温で安定であることを明らかにすることができた。

以上の結果から、本研究で開発した異方性エネルギーの計算方法は、単純な遷移金属のみならず、結晶構造の複雑な強磁性体、ならびにスピン構造の複雑な反強磁性体にも適用可能であることが示され、実用的に優れた方法であることが明らかになった。また、スピン軌道相互作用の係数の絶対値については、Condon らの与えた値より大きくとる必要があることが明らかにされた。

論文審査結果要旨

物質の結晶磁気異方性エネルギーは材料の特性を左右する非常に重要な物理量である。実際、多くの金属、合金について結晶磁気異方性の値が測定され、材料特性を議論するのに用いられてきた。この結晶磁気異方性の原因は伝導電子のスピン軌道相互作用によると考えられ、いくつかの取扱いが行なわれてきたが、充分満足する結果は得られていない。本研究は電子エネルギーの算出の精度を高めるため交換分裂とスピン軌道相互作用エネルギーを正しく取り入れ、更に従来の計算で不十分であったメッシュの数を大幅に増やし、実験結果と比較できる異方性エネルギーの計算方法を開発し、いくつかの物質に応用した成果をまとめたものである。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章ではDeeganの方法でd軌道間の2中心積分を近似的に求め、これを基に計算したdバンドに交換分裂エネルギーおよびスピン軌道相互作用を導入し、スピンの方向に依存する電子エネルギーを計算した。得られた結果はbcc Fe, hcp Coおよびfcc Niの実験結果を十分に説明できることを示した。

第3章では前の章で行なった手法を $Y_2Fe_{14-x}Co_xB$ 系化合物に適用した結果について述べている。まず、Feの3d電子およびYの4d電子のdバンドを計算し、ついでBの磁気異方性への寄与を調べるために、Bの2pバンドを考慮した異方性の計算を行なった。その結果、 $x=0$ の $Y_2Fe_{14}B$ 化合物ではBの2pバンドに関わらず計算値は実験結果にほぼ近い値を示すことが分かった。これに対し、 $x=14$ の $Y_2Co_{14}B$ およびYをLaで置き換えた $La_2Co_{14}B$ ではBの2pバンドを考慮した場合のみ異方性定数 K_1 の値が負となり、実験的結果を説明できることを示した。更に K_1 の組成(x)依存性の計算結果は、ほぼ実験結果を説明できるが、 $6 \leq x \leq 8$ の領域ではCo原子のサイトの選択性を考慮する必要がある事を指摘した。このような磁気異方性の組成依存性を詳細に議論した研究はなく、化合物一般の磁気異方性の原因を考えていくうえで、有効な知見である。

第4章では磁気異方性の計算方法を反強磁性体 γ -Mnに適用した結果、c軸を磁化容易軸とする 10^7 erg/cm³の大きな磁気異方性を示し、スピンプロップの磁場が 10^6 Oeであることを示した。反強磁性体の磁気異方性の計算はこれまでにほとんどなく、この結果は新規性に富み、今後更に実験とともに発展すると期待される。

第5章では前章の異方性の計算を反強磁性体Crに適用し、絶対零度ではlongitudinal SDW(波数ベクトルQに平行なスピン密度波)がエネルギーの低い状態となり、実験結果を説明できることを示した。

以上要するに本論文は電子エネルギーの算出の精度を高めた異方性エネルギーの計算方法を提案し、Fe, Co, Ni等の遷移金属、 $Y_2Fe_{14-x}Co_xB$ 系の遷移金属化合物および反強磁性体である γ -MnおよびCr金属の磁気異方性等の計算に適用し、種々の実験結果をほぼ説明できることを示した。本成果は強磁性体の磁気異方性の大きさとどまらず、反強磁性体のそれをも含め、幅広く応用できる手法であり、応用物理学、特に磁気工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。